

**ANREICHERUNG VON CHLORISOTOPEN DURCH SELEKTIVE
PHOTOADDITION VON JODCHLORID AN ACETYLEN**

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Michael Stuke
aus Nürtingen

Marburg/Lahn 1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555623_0028

**ANREICHERUNG VON CHLORISOTOPEN DURCH SELEKTIVE
PHOTOADDITION VON JODCHLORID AN ACETYLEN**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



Vorgelegt von

Michael Stuke

aus Nürtingen

Marburg/Lahn 1977



Vom Fachbereich Physikalische Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: ..12.05.77.....

Tag der mündlichen Prüfung: ..26.05.77.....

Berichterstatter: Prof. Dr. F. P. Schäfer

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Bäßler

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Methoden der Laser-Isotopen-Trennung	3
3. Auswahl eines geeigneten Verfahrens: Warum ICl?	8
4. Experimenteller Aufbau	14
5. Messungen	21
6. Diskussion der Meßergebnisse	31
7. Theorie der selektiven Intracavity-Absorption und Vergleich mit Experimenten	34
8. Zusammenfassung	53
Anhang	54
Literaturverzeichnis	56

1. Einleitung

Die gezielte Steuerung von chemischen Reaktionen zur Anreicherung von Isotopen ist schon seit langem das Thema von Untersuchungen. Insbesondere wurden auch photochemische Reaktionen studiert, wobei im Jahre 1932 Kuhn [1] erstmals Chlorisotope - wenn auch mit sehr kleinem Anreicherungsfaktor - trennen konnte.

Erst durch die Erfindung des Lasers wurden intensive, monochromatische Lichtquellen zugänglich, die die isotopenselektive Anregung, eine wichtige Voraussetzung für die photochemische Isotopentrennung, ermöglichen.

Ein weiterer entscheidender Fortschritt war die Entdeckung des Farbstofflasers [2], durch den man nicht länger auf die mehr oder weniger zufällige Koinzidenz von Absorptionslinie und Laserwellenlänge angewiesen ist, sondern nach Belieben den Laser auf die gewünschte Wellenlänge einstellen kann und dadurch die Zahl der anregbaren Atome und Moleküle um Größenordnungen erhöht.

Das Ziel aller Isotopentrenn-Experimente ist die Erreichung eines hohen Anreicherungsfaktors β . Er ist definiert durch

$$\beta = \frac{\text{Häufigkeitsverhältnis, nachher}}{\text{Häufigkeitsverhältnis, vorher}} .$$

Ändert sich also zum Beispiel beim Chlor das Verhältnis $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ vom natürlichen Verhältnis 3:1 hin zu 1:2, so wird der zugehörige Anreicherungsfaktor für ^{37}Cl dann $\beta = 2:1/1:3 = 6$.

Die photochemische Isotopentrennung durch Laser ist nur ein Beispiel für die selektive Steuerung einer chemischen Reaktion. Einfach ausgedrückt ist der Laser ein selektiver Bunsenbrenner, der definierte Freiheitsgrade eines Systems aufheizen kann und dadurch Produkte erzeugt, die mit anderen Methoden gar nicht, oder nur mit sehr großem Aufwand, erhältlich sind. Insbesondere auch die Möglichkeit, mit Lasern sehr kurze Pulse (kürzer als eine Pikosekunde; $1\text{ps} \hat{=} 10^{-12}\text{s}$) sehr hoher Intensität zu erzeugen, erschließt für die Photochemie bei geeigneter Synchronisation verschiedener Laser völlig neue Möglichkeiten.

2. Methoden der Laser-Isotopen-Trennung

Bei der Klassifizierung verschiedener Laser-Isotopen-Trennungs-Verfahren kann man grundsätzlich zwischen photophysikalischen und photochemischen Methoden unterscheiden, d.h. zwischen Methoden, bei denen sich die mit dem Laser bestrahlte Substanz chemisch nicht ändert (höchstens ihr Ladungszustand), und solchen, die in einer Stoffänderung resultieren. Photophysikalische Verfahren werden hauptsächlich an Atom- und Molekülstrahlen untersucht, während bei den meisten photochemischen Methoden auf Grund der notwendigen Stöße die Drucke im Torr-Bereich liegen. Eine Mittelstellung nehmen die unimolekularen Reaktionen ein, da sie zu einer chemischen Reaktion führen, ohne daß eine Wechselwirkung mit anderen Molekülen stattfinden muß.

Für die wirtschaftliche Anwendung sind in der Regel nur Methoden interessant, die eine effektive Ausnutzung des Laserlichts garantieren, also solche, bei denen die bestrahlte Substanzmenge ausreicht, um etwa 90% des Laserlichts zu absorbieren. Die daraus resultierenden nötigen Dichten implizieren Stöße, die oft ein Scrambling bewirken (Scrambling ist die Verminderung der Selektivität durch unerwünschte Nebenreaktionen). Das Verständnis von Scrambling-Mechanismen und ihre Ausschaltung ist somit ein entschei-

dender Schritt auf dem Weg zur kommerziellen Laser-Isotopen-Trennung.

Tabelle 1 zeigt die wichtigsten photophysikalischen und photochemischen Methoden.

Tabelle 1

1. Photophysikalische Methoden

- a) Strahlungsdruck
- b) Zwei- oder mehrstufige Ionisation

2. Photochemische Methoden

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| a) Isomerisierung | } unimolekulare Reaktionen |
| b) Dissoziation | |
| c) Prädissoziation | |
| d) Austausch-Reaktion | |
| e) Anlagerungs-Reaktion | |

Hier für jede Methode ein typisches Beispiel:

1) Photophysikalische Verfahren

a) Strahlungsdruck

Bei diesem Verfahren wird ein gut kollimierter Atom- oder Molekülstrahl senkrecht zur Ausbreitungsrichtung mit dem Laser bestrahlt. Absorption eines Lichtquants bewirkt eine Impulsänderung und somit eine Ablenkung

der Isotopenart des Atomstrahls, die das Laserlicht absorbiert hat. Hierbei sind große Anreicherungs-faktoren möglich [3], da Scrambling-Mechanismen durch fehlende Stöße nicht stattfinden. Ausnutzung des Lasers und möglicher Umsatz sind jedoch sehr gering, so daß dieses Verfahren wohl nur für sehr teure Isotope Anwendung finden könnte.

b) Zwei- oder mehrstufige Ionisation

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden erstmals Uranisotope photophysikalisch getrennt [4]. Ein Ofen erzeugt Uran-atome, die durch einen schmalbandigen kontinuierlichen Farbstofflaser isotopenselektiv elektronisch angeregt werden. Ein zweiter breitbandiger Laser oder eine inkohärente Lichtquelle ionisiert die angeregten Atome. Eine negativ geladene Platte fängt die Uranionen ein. Dieses Verfahren ist prinzipiell für praktisch alle Atome möglich, deren Isotope einen Isotopieeffekt im Spektrum aufweisen. Gerade beim Uran jedoch ist die Erzeugung von Urandampf ausreichender Dichte auf Grund des geringen Dampfdrucks und der sehr großen chemischen Agressivität ein Problem.

2) Photochemische Verfahren

a) Isomerisierung

Mit dem Laser angeregte Moleküle (z.B. 1,2-Dichlor-äthylen [5]) haben im angeregten Zustand eine gewisse

Wahrscheinlichkeit zu isomerisieren ($\text{cis} \leftrightarrow \text{trans}$).
Dadurch läßt sich bei selektiver Anregung eine
isomere Form in einem Isotop anreichern.

b) Dissoziation

Zwei Beispiele seien angeführt, die sich durch die
Zahl der benötigten Photonen unterscheiden: Einzel-
Photon-Dissoziation von Tetrazin $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4$ in N_2 und
HCN mit Hilfe eines kontinuierlichen Farbstofflasers
($\lambda \approx 5500 \text{ \AA}$) ergab Anreicherungsfaktoren für ^{13}C und
 ^{15}N (zusammen) bis zu $\beta = 72$ im zurückbleibenden,
nicht dissoziierten Tetrazin [6]. Durch das Vorliegen
einer unimolekularen Reaktion ist hier Scrambling
praktisch ausgeschaltet.

Multi-Photon-Dissoziation von SF_6 durch CO_2 -Laser
Pulse ($\approx 10.6 \mu$) ist ein vielfach untersuchtes Beispiel.
Ein CO_2 -Laser hoher Intensität (einige MW/cm^2)
dissoziiert durch Mehr-Photonen-Absorption das SF_6
isotopenselektiv in SF_5 und F [7]. Dabei können An-
reicherungsfaktoren für Schwefelisotope im zurück-
bleibenden, nicht dissoziierten SF_6 bis zu $\beta = 1000$
erreicht werden [8], während die Anreicherung im
dissoziierten SF_6 höchstens $\beta = 10$ erreicht!

c) Prädissoziation

Ein Molekül wird isotopenselektiv in Niveaus gepumpt,

die oberhalb der Dissoziationsgrenze des elektronischen Grundzustands liegen und prädissoziieren können.

Formaldehyd ist ein günstiges Beispiel [9]. Es lassen sich Deuterium 15-fach [10], ^{13}C 2-fach und ^{18}O 8-fach [11] anreichern. Wichtig bei allen Dissoziationsverfahren ist, daß die Dissoziationsprodukte relativ stabil sind und dadurch ein Scrambling verhindert wird.

d) Austausch-Reaktion

Für Chlorisotope bieten sich zunächst Halogen-Austauschreaktionen an [12], die bei Olefinen gut bekannt sind. Da beim Austauschprozeß jedoch Radikale wirksam werden, ist bei diesem Verfahren das Radikal-Scrambling ein entscheidender, anreicherungsbegrenzender, Faktor.

e) Anlagerungs-Reaktion (Photoaddition)

Eine für die Isotopentrennung neue und durch das Fehlen von Radikal-Scrambling interessante Möglichkeit ist die photochemische Anlagerung an eine Mehrfachbindung (Photoaddition), wobei ein stabiles Endprodukt gebildet wird. Dieses Verfahren wird eingehend in dieser Arbeit behandelt. Für eine kurze Zusammenfassung dieser Arbeit siehe [13].

3. Auswahl eines geeigneten Verfahrens:

Warum ICl?

Jodchlorid hat für das Studium der photochemischen Isotopentrennung wesentliche Vorteile [14]: Es absorbiert bei etwa $6000 \text{ \AA}$, also dort, wo kontinuierliche Farbstofflaser bisher am effektivsten arbeiten (Rhodamin 6 G); Vibrations- und Rotationskonstanten der entsprechenden Potentiale sind ausreichend bekannt [15,16]. Jod hat nur ein stabiles Isotop ^{127}I , so daß mit den beiden Chlorisotopen nur die beiden Verbindungen I^{35}Cl und I^{37}Cl im natürlichen Verhältnis 3:1 existieren. Einen kleinen Nachteil bildet die Korrosivität von ICl.

Einen Ausschnitt aus dem Potentialdiagramm des ICl zeigt Fig. 1. Der Laser regt vom $^1\Sigma^+$ Grundzustand vor-

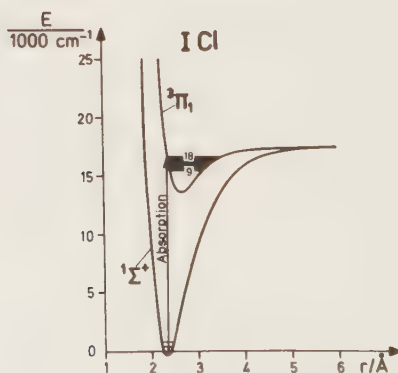


Fig. 1: Ausschnitt aus dem Potentialdiagramm des Jodchlorid, schematisch.

wiegend aus $v'' = 0$ zum $^3\Pi$ Zustand etwa in $v' = 18$ weit genug unterhalb die Dissoziationsgrenze an. Das Singulett-Triplett-Interkombinationsverbot ist hier, ähnlich wie beim Quecksilber, wegen der großen Masse des Jod aufgehoben.

Für die isotopenselektive Anregung mit einem Farbstofflaser gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

- 1) Man macht den Laser z.B. durch Prismen und Etalons so schmalbandig, daß einzelne Vibrations-Rotationsübergänge aufgelöst werden. Hierbei sinkt die Ausgangsleistung des Lasers nicht unerheblich ab. Außerdem muß man aus einer Vielzahl möglicher Übergänge auswählen (bei ICl sind bei Zimmertemperatur Rotationsquantenzahlen bis etwa $J = 90$ merklich besetzt, das Maximum der Verteilung liegt bei etwa $J = 30$).

Fig. 2 zeigt ein Absorptionsspektrum von natürlichem ICl zwischen $5950 \text{ \AA}$ und $5960 \text{ \AA}$ und gibt einen Überblick über die große Zahl von Übergängen. Es wurde mit Hilfe eines 1.5 m Gitter-Monochromators (Jobin Yvon) mit etwa 20 Torr Jodchlorid in einer Pyrex-Küvette, Länge $L = 8 \text{ cm}$, aufgenommen.

- 2) Man bringt in den Resonator des z.B. mit einem Prisma durchstimmbaren Lasers (Bandbreite einige Angström) eine Zelle mit Brewsterfenstern, die mit der bezüglich

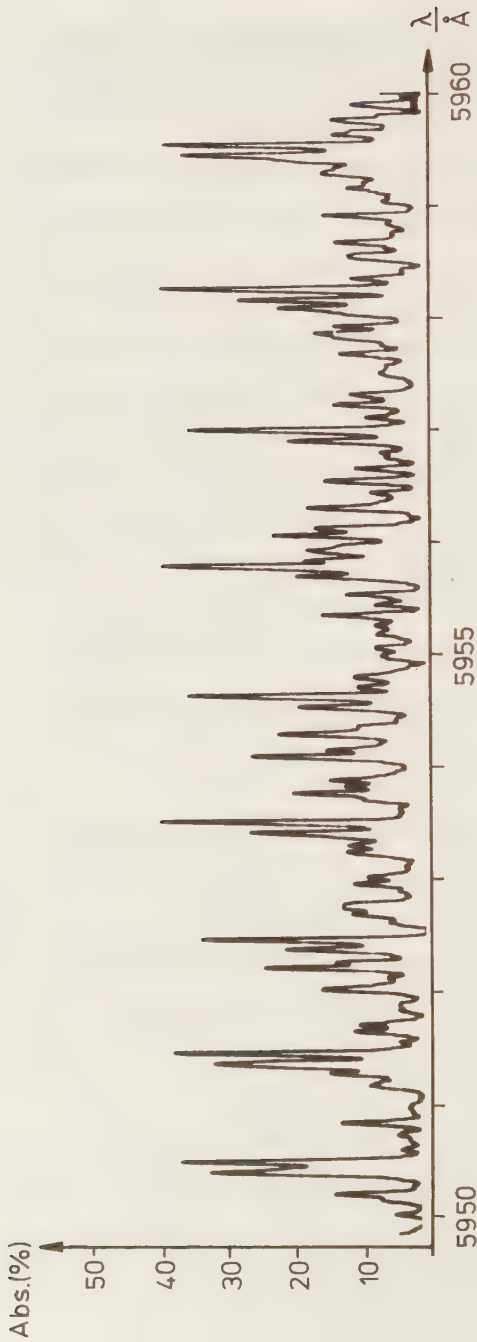


Fig. 2: Ausschnitt aus dem Absorptionsspektrum des Jodchlorid (natürliches Isotopengemisch), gemessen mit einem 1.5 m Gitter-Monochromator (Jobin Yvon). Etwa 20 Torr ICl in einer Pyrex-Küvette von 8 cm Länge.

eines Isotops stark angereicherten Verbindung des anzuregenden Moleküls gefüllt ist. Durch diese "intracavity-Zelle" werden Moden, die mit einer Absorptionslinie des Moleküls übereinstimmen, sehr stark abgeschwächt oder sogar völlig unterdrückt. Die relative Zunahme der Absorption einer Intracavity-Zelle gegenüber normaler Absorption außerhalb des Resonators geht beim kontinuierlichen Laser bis etwa 10^5 , liegt beim blitzlampengepumpten Laser etwa bei 10^2 bis 10^3 und ist in beiden Fällen der Zahl der Moden, also der Bandbreite des Lasers, proportional [siehe Kapitel 7].

Der Hauptvorteil der Intracavity-Zelle liegt darin, daß ohne genaue Kenntnis der Spektroskopie des Moleküls der Laser hochselektiv für ein Isotop gemacht werden kann, ohne daß die Ausgangsleistung stark herabgeht und ohne daß eine Stabilisierung des Lasers angewandt werden muß.

Für die photochemische Isotopentrennung ist die isotopenselektive Anregung nur eine wichtige Voraussetzung. Ideale Bedingungen sind:

- 1) Keine Dunkelreaktion
- 2) Isotopenselektive Anregung
- 3) Erhaltung der Selektivität bei der chemischen Reaktion, also kein Radikal-Scrambling, kein Energie-Scrambling

4) Reaktionsprodukte trennbar.

In Fig. 3 ist die Energie eines photochemischen Systems gegen den sogenannten Reaktionsweg aufgetragen. Wiederum sind günstige Bedingungen gezeigt. Ein Ausgangszustand gelangt über einen Aktivierungsberg der Höhe E_A zum Endzustand, wobei sich die freie Energie um ΔG ändert.

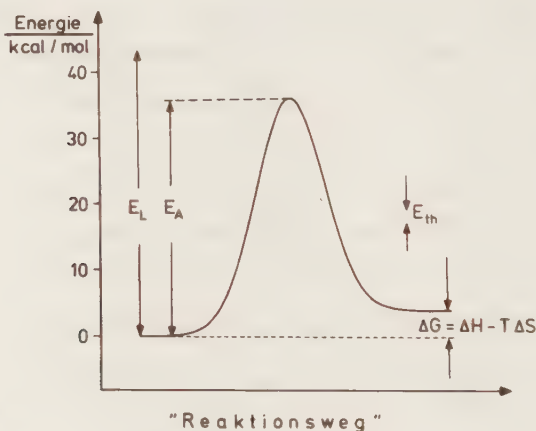


Fig. 3: Energie eines photochemischen Systems gegen den "Reaktionsweg". Dargestellt sind für eine isopenselektive Reaktion günstige Bedingungen. (Erklärung siehe Text)

Die Höhe E_A des Aktivierungsberges ist erheblich größer als die thermische Energie E_{th} bei Zimmertemperatur, so daß keine Dunkelreaktion stattfindet. Laserlicht der Energie E_L übertrifft die Aktivierungsenergie E_A und ermöglicht die Reaktion. Wird durch E_L nur eine

Isotopenart angeregt, so erfolgt die Reaktion isotopen-selektiv, solange Scrambling-Mechanismen ausreichend unterdrückt sind.

Besonders die Photoaddition eignet sich gut zur An-reicherung von Isotopen, da bei ihr Radikal-Scrambling ausgeschaltet ist und dadurch hohe Anreicherungs-faktoren möglich sind. Im folgenden Kapitel wird der experimentelle Aufbau beschrieben, mit dem die Photoaddition des ICl an Acetylen und einige andere Reaktionen untersucht wurden.

4. Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau besteht aus drei Hauptkomponenten: einem kontinuierlichen Farbstofflaser, der Jodchlorid isotopenselektiv anregen kann, einem Hochvakuumpumpstand mit Gasmischeinrichtung und Bestrahlungsgefäß für korrosive Gase und einem Quadrupol-Massenspektrometer mit Gaseinlaß für korrosive Gase. Fig. 4 zeigt dies schematisch.

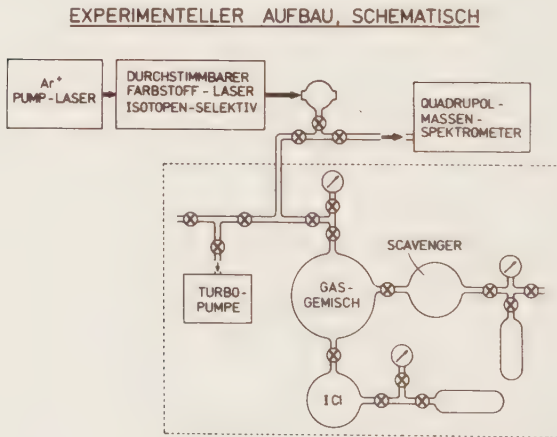


Fig. 4: Experimenteller Aufbau, schematisch

1) Farbstofflaser

Den Aufbau des kontinuierlichen Farbstofflasers zeigt Fig. 5 schematisch. Der Pumplaserstrahl (Ar^+ -Laser, Spectra Physics, Model 171) wird "off-axis" fokussiert

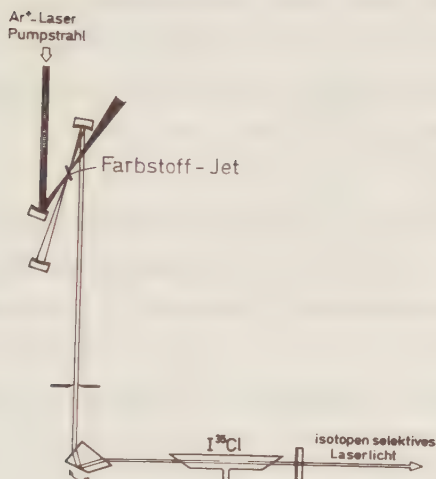


Fig. 5: Aufbau des kontinuierlichen Farbstofflasers zur isotopenselektiven Anregung des Jodchlorid

in den Farbstoffreistrahl ("jet") aus Äthylenglycol mit 8×10^{-4} mol/l Rhodamin 6G. Geeignete Wahl von Jet-Dicke und Faltungswinkel des Farbstofflaser-Resonators ermöglichen einen astigmatismusfreien Aufbau [17]. Durch Drehen des Abbé-Prismas läßt sich der Laser von etwa 570 nm bis 620 nm bei einer Bandbreite von einigen Ångström durchstimmen.

Die Isotopenselektivität wird durch die Intracavity-Zelle gewährleistet. Sie ist mit I^{35}Cl (angereichert zu 99.3%) gefüllt, wodurch alle Moden des Farbstofflasers, die mit einer Absorptionslinie des I^{35}Cl

übereinstimmen, sehr stark abgeschwächt oder völlig unterdrückt werden. Dadurch ist gewährleistet, daß der Laser aus dem natürlichen Jodchlorid nur noch $I^{37}Cl$ anregen kann.

Den Aufbau der Düse für den Farbstofffreistrahle (Jet) zeigt Fig. 6. Die seitlichen Führungsschienen ermöglichen eine Flußgeschwindigkeit bis $16 \frac{m}{s}$, wodurch thermische Effekte reduziert und das mechanische Triplett-Quenchen verbessert wird. Da sich bei hohen Geschwindigkeiten die optische Qualität des Jets verschlechtert, wurde die Düse bei etwa $10 \frac{m}{s}$ betrieben.

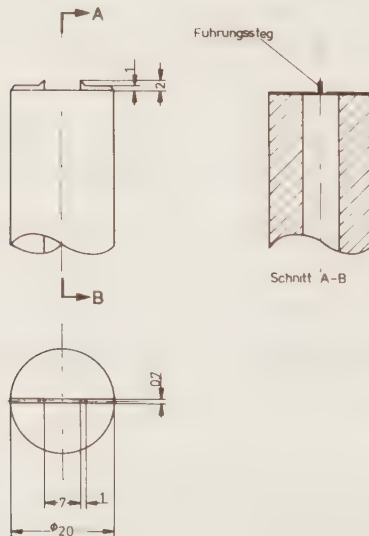


Fig. 6: Düse für den Farbstoffstrahl ("jet")

Die Ausgangsleistung des Farbstofflasers lag zwischen 50 mW und 100 mW bei einer Pumpleistung von etwa 1.5 W bei $5145 \text{ \AA}$. Sie wurde so niedrig gewählt, um sicherzustellen, daß der Laser I^{35}Cl in der externen Bestrahlungszelle nicht mehr anregen kann. Die Länge der Intracavity-Zelle betrug 14 cm, der I^{35}Cl Dampfdruck war 15 Torr ($\hat{=}$ Dampfdruck bei 13°C). Über die Herstellung des I^{35}Cl aus Na^{35}Cl siehe Anhang.

2) Hochvakuumpumpstand mit Gasmischeinrichtung und Bestrahlungsgefäß

Zur Vorbereitung der mit dem Farbstofflaser zu bestrahlenden Gasgemische dient ein Hochvakuumpumpstand, dessen mit Jodchlorid in Berührung kommenden Teile nur aus Glas und Teflon bestehen. Dies ist erforderlich, da Jodchlorid sich sogar an Edelstahl zersetzt, um Jod zu bilden.

"Rotaflor"-Teflon-Glas-Ventile (Fig. 7) garantieren eine ausreichende Dichtheit, so daß sich der Pumpstand mit der Turbomolekularpumpe (Saugvermögen 350 l/s) auf etwa 10^{-5} Torr evakuieren läßt. An Stellen, an denen Gase ohne Abpumpen länger gelagert werden (ICl -Vorratsgefäß, Mischkolben, Bestrahlungsgefäß) wurde eine Doppelanordnung der Ventile gewählt, wobei die sehr gut dichte Kegelseite der Rotaflor-Ventile (Stelle Nr. 2 in Fig. 7) das Volumen abgrenzte.

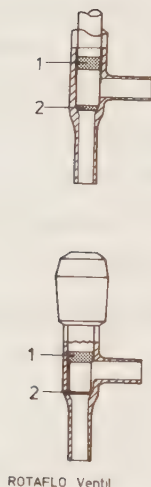


Fig. 7: "Rotaflo" Teflon-Glas-Ventil

Die Messung des ICl-Druckes erfolgte mit Hilfe eines "Baratron" Kapazitäts-Druckmeßgerätes, wobei sich der korrosionsbeständige Meßkopf in einem Seitenarm befand, der durch ein Rotaflo-Ventil abgetrennt werden konnte. Dadurch wurde sichergestellt, daß mögliche geringe ICl-Zersetzung im Druckmeßkopf das zu bestrahlende Gemisch nicht mit I_2 verunreinigte.

3) Quadrupol-Massenspektrometer mit Gaseinlaß für korrosive Gase

Auch der Gaseinlaß ins Massenspektrometer (Extranuclear)

bestand nur aus Glas und Teflon, so daß Sekundärreaktionen auf dem Weg zwischen Bestrahlungszelle und Ionisator ausgeschlossen waren. Der Einlaß erfolgte durch verschiedene Pyrex-Kapillaren von 0.25 mm Durchmesser und Längen zwischen 1 mm und 10 mm. Einen solchen Einlaßflansch mit Kapillaren von 3 mm und 10 mm Länge zeigt Fig. 8.

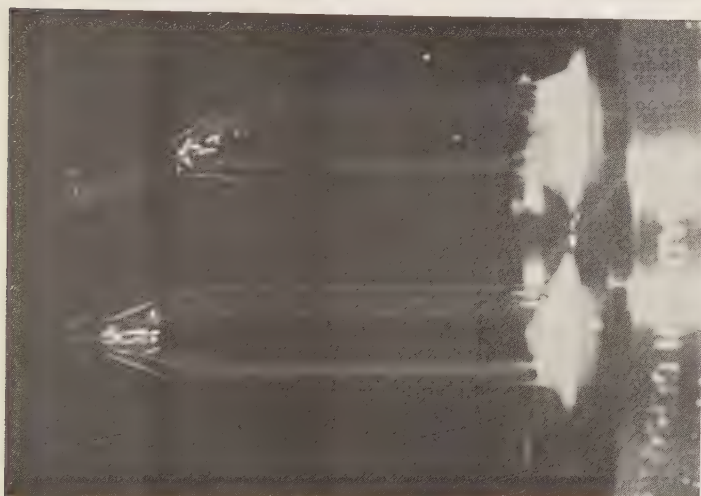


Fig. 8: Flansch mit Pyrex-Kapillaren zum Gaseinlaß
ins Massenspektrometer

Bei dieser einfachen Art von Gaseinlaß spielt zwar Diffusion theoretisch eine gewisse Rolle, aber zur

Bestimmung des Anreicherungs-faktors auf 1 Prozent genau reicht sie völlig aus.

Die etwas schnellere Diffusion von ^{35}Cl enthaltenden Molekülen gegenüber denen, die ^{37}Cl enthalten, bewirkt eine minimale Anreicherung in ^{35}Cl , also höchstens eine kaum meßbare Verringerung des Anreicherungs-faktors für ^{37}Cl .

5. Messungen

Das Ziel aller Messungen war, einen Scavenger für elektronisch angeregtes ICl zu finden, bei dem das Reaktionsprodukt bei isotopenselektiver Anregung stark in einem Isotop angereichert ist. Dabei wurde eine Reihe von Scavengern untersucht, wobei die erreichten Anreicherungs faktoren sehr unterschiedlich waren. Diese Unterschiede lassen sich durch die verschiedenen Reaktionsmechanismen verstehen.

Nitrosylchlorid NO

Beim zunächst untersuchten NO sollte folgende Reaktion ausgenutzt werden:



mit $\Delta G = - 7.08 \text{ Kcal/mol}$.

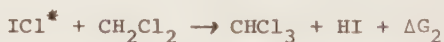
Es wurde jedoch nur eine geringe NOCl-Bildung gefunden. Dies liegt wohl daran, daß einerseits NOCl im gleichen Wellenlängenbereich wie ICl Laserlicht absorbiert (und dann mit hoher Quantenausbeute dissoziiert); andererseits kann ICl^* durch Stöße Energie auf NOCl übertragen und dieses dadurch dissoziieren. Die dabei freiwerdenden Radikale bewirken sehr starkes Radikal-Scrambling. Die gefundenen Anreicherungs faktoren waren gering und an der Nachweisgrenze.

Im folgenden sind die Ergebnisse mit drei verschiedenen

Scavengern beschrieben, wobei jeder einen anderen Reaktionsmechanismus repräsentiert.

1. Methylchlorid CH₃Cl

Ein Beispiel für eine photochemische Reaktion, die durch Scrambling die Selektivität der Anregung praktisch vollständig zerstört, ist ICl mit CH₃Cl als Scavenger (Fig. 9a-c). Dabei sind folgende Reaktionen wichtig:



$$\Delta G_1 = 20.6 \text{ kcal/mol}, \Delta G_2 = - 0.4 \text{ kcal/mol}.$$

Fig. 9a zeigt das Massenspektrum des Gemisches ICl + CH₃Cl, je etwa 10 Torr, nach einigen Stunden im dunklen Vorratsgefäß. Es hat sich kein CH₂Cl₂ (Massen 84, 86 und 88) gebildet, die Dunkelreaktion fand nicht statt.

Fig. 9b zeigt das Massenspektrum nach der Bestrahlung ohne Intracavity-Absorptionszelle mit breitbandigem Laserlicht, das gleichberechtigt I³⁵Cl und I³⁷Cl anregt. Die entstandenen Peaks bei den Massen 84, 86 und 88 zeigen CH₂Cl₂ in der natürlichen Isotopenzusammensetzung. Bestrahlt man ein Gemisch mit dem Laser mit I³⁵Cl-Intracavity-Zelle, so ergibt sich

kein signifikanter Unterschied (Fig. 9c).

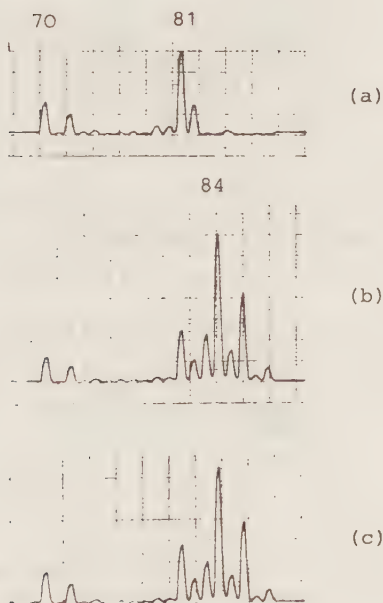


Fig. 9: Massenspektren eines Gemisches $ICl + CH_3Cl$

- (a) ohne Bestrahlung nach einigen Stunden im Vorratsgefäß
- (b) Laser breitbandig, ohne Intracavity-Zelle
- (c) Laser mit $I^{35}Cl$ -Intracavity-Zelle

2. 1,2-Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$

Eine erfolgreiche photochemische Isotopenanreicherung bei jedoch starkem Radikal-Scrambling ist bei einem Ausgangsgemisch von $ICl + C_2H_2Br_2$ zu beobachten (Fig. 10a-c).

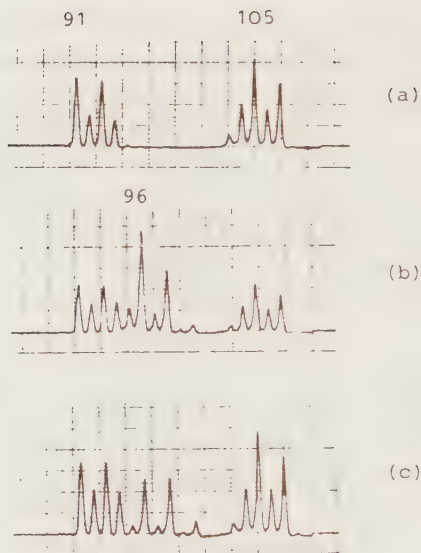
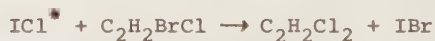


Fig. 10: Massenspektren eines Gemisches $\text{ICl} + \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$

- (a) ohne Bestrahlung nach ca. 20 Stunden im Vorratsgefäß
- (b) nach Bestrahlung mit Laser ohne Intracavity-Zelle
- (c) nach Bestrahlung mit Laser mit I^{35}Cl -Intracavity-Zelle

Die chemischen Reaktionen sind:



Das Massenspektrum des nicht bestrahlten Gemisches

nach etwa 20 Stunden im Vorratsgefäß zeigt Fig. 10a. Eine Dunkelreaktion zu $C_2H_2Cl_2$ fand nicht statt (keine Peaks zwischen $m/e = 96$ und $m/e = 100$). Fig. 10b und Fig. 10c zeigen das Massenspektrum nach Laserbestrahlung ohne und mit $I^{35}Cl$ -Intracavity-Zelle. Es sind Massenpeaks bei $m/e = 96$, 98 und 100 sichtbar, die von entstandenem $C_2H_2Cl_2$ stammen. Fig. 10c zeigt eine deutliche Anreicherung des schwächer vertretenen ^{37}Cl -Isotops im $C_2H_2Cl_2$, wobei die Anreicherung auch hier durch Radikal-Scrambling begrenzt ist. Den Unterschied zwischen natürlichem und durch Bestrahlung des Gemisches $ICl + C_2H_2Br_2$ mit isotopenselektivem Laserlicht entstandenem $C_2H_2Cl_2$ zeigen die Figuren 11a und 11b.

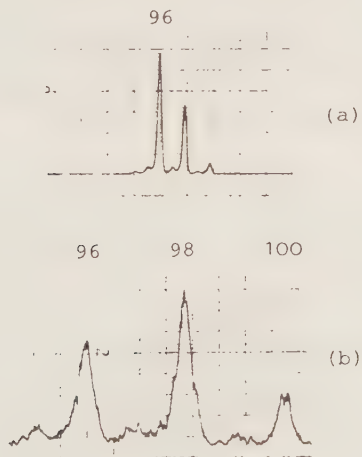


Fig. 11: Massenspektren von $C_2H_2Cl_2$

(a) natürliche Isotopenverteilung bei gekaufter Probe

(b) durch Bestrahlung des Gemisches $ICl + C_2H_2Br_2$ entstandenes, im ^{37}Cl angereichertes, $C_2H_2Cl_2$

Die selektive Wirkung des Laserlichts ist klar ersichtlich. Das Verhältnis $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ ändert sich von 3:1 auf 3:2.4. Dies entspricht einem Anreicherungsfaktor von ^{37}Cl von $\beta = 2.4$.

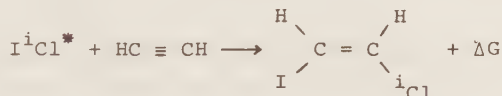
Dibromoäthylen $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ wurde von Zare und Mitarbeitern [18] erstmals zur Anreicherung von Chlorisotopen mit Hilfe des Jodchlorid verwendet. Dabei ergab sich ein Anreicherungsfaktor von $\beta = 1.5$. Ein in einer späteren Arbeit [19] veröffentlichter Anreicherungsfaktor von $\beta = 24$ scheint nicht zu stimmen. Dafür zwei Hinweise:

- a) dieser Wert wurde in dieser Arbeit nicht bestätigt,
- b) in einem Review-Artikel von Zare [12] wird jene Arbeit [19] gar nicht mehr zitiert, obwohl der Anreicherungsfaktor mit einem anderen beschriebenen Scavenger $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ nur $\beta = 6$ beträgt.

Eine mögliche Erklärung ist, daß in der nicht mehr zitierten Arbeit [19] nicht direkt die Mutterpeaks im Massenspektrum von $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ zur Bestimmung des Anreicherungsfaktors benutzt wurden, sondern das Bestrahlungsprodukt zunächst gaschromatographisch getrennt wurde und dann das Verhältnis der Peaks bei $m/e = 35$ zu $m/e = 37$ den Anreicherungsfaktor ergab. Eine direkte Messung erscheint sinnvoller.

3. Acetylen C_2H_2

Ein Sprung zu großen Anreicherungsfaktoren gelingt mit Acetylen als Scavenger, da hier im Gegensatz zu den bisher behandelten Reaktionen keine Austausch-, sondern eine Additionsreaktion vorliegt. Durch diese isotopenselektive Photoaddition wird Radikal-Scrambling völlig ausgeschaltet und der Anreicherungsfaktor stark erhöht. Die auftretende chemische Reaktion ist:



In der Literatur gibt es keinen Wert für ΔG . Auch über verwandte Systeme sind nur wenig Daten erhältlich. Die geringe Dunkelreaktion deutet auf ein schwach negatives ΔG hin.

Fig. 12 zeigt einen Ausschnitt aus dem Massenspektrum nach Bestrahlung mit dem isotopenselektiven Laser. Das Verhältnis $^{35}Cl/^{37}Cl$ ändert sich von 3:1 auf 1:16. Der erreichte Anreicherungsfaktor für ^{37}Cl in C_2H_2ICl beträgt $\beta = 48$, entsprechend einer Anreicherung auf 94% ^{37}Cl . Dies ist vergleichbar mit kommerziell erhältlichen, stark angereicherten Präparaten und wurde möglich durch das vollständige Fehlen von Radikal-Scrambling bei der Photoaddition.

Der Einfluß des Radikal-Scrambling läßt sich bei einer

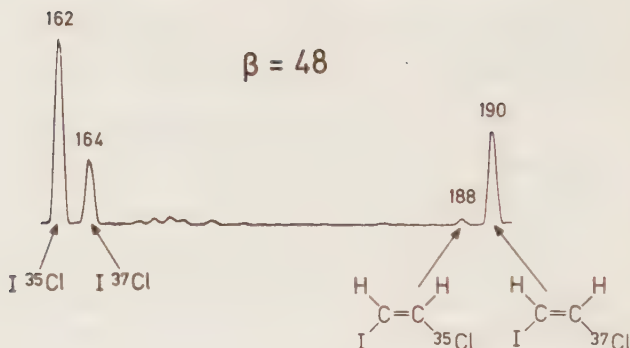


Fig. 12: Ausschnitt aus dem Massenspektrum des Gemisches $\text{ICl} + \text{C}_2\text{H}_2$ nach 10-minütiger Bestrahlung mit dem Laser mit Intracavity-Zelle. Das Isotopenhäufigkeitsverhältnis $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ ändert sich von 3:1 hin zu 1:16, was einem Anreicherungs-faktor des ^{37}Cl von $\beta = 48$ entspricht.

möglichen Folgereaktion an der Wand des Bestrahlungsgefäßes studieren, wenn man das Wandmaterial der Bestrahlungszelle von Pyrex zu Quarz ändert und dadurch eine Folgereaktion von $\text{C}_2\text{H}_2\text{ICl}$ mit ICl^* ermöglicht gemäß



Der Einfluß der bei dieser Austauschreaktion zwischenzeitlich auftretenden Radikale wird deutlich, wenn man den Anreicherungs-faktor des ^{37}Cl im Folgeprodukt $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ aufträgt gegen die Anreicherung im Primärprodukt $\text{C}_2\text{H}_2\text{ICl}$ (siehe Fig. 13). Die Meßpunkte liegen unterhalb der Linie gleicher Anreicherung, d.h. die

Scrambling durch Radikale

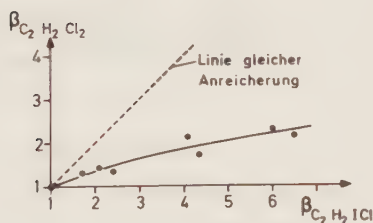
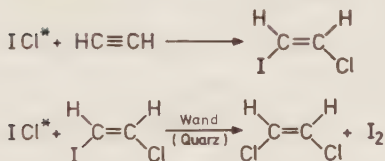


Fig. 13: Einfluß des Radikal-Scrambling bei der Folge-
reaktion: Anreicherungsfaktor des ^{37}Cl in
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ gegen den in $\text{C}_2\text{H}_2\text{ICl}$.

Folgereaktion bewirkt eine Abreicherung. Durch die Wahl von Pyrex als Wandmaterial ist die Folgereaktion ausgeschlossen.

Daß aber dennoch ein schwächerer Scrambling-Mechanismus auch bei der Photoaddition vorliegt, wird durch die starke Abhängigkeit des Anreicherungsfaktors in $\text{C}_2\text{H}_2\text{ICl}$ vom Acetylendruck deutlich, wie Fig. 14 zeigt. Hier ist der Anreicherungsfaktor des ^{37}Cl in $\text{C}_2\text{H}_2\text{ICl}$ aufgetragen gegen den reziproken Acetylendruck für ein konstantes Verhältnis $p(\text{C}_2\text{H}_2)/p(\text{ICl}) = \text{const.}$

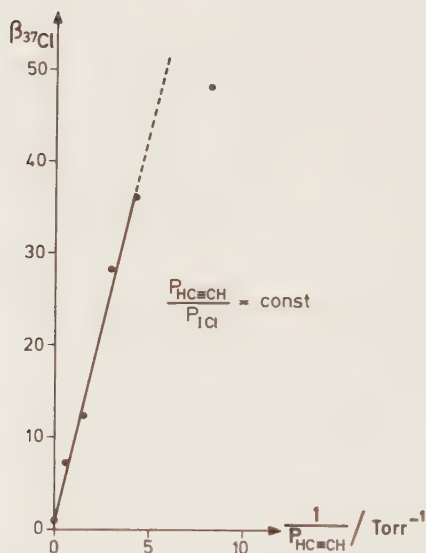


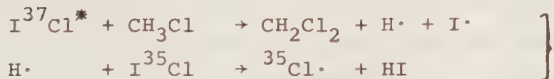
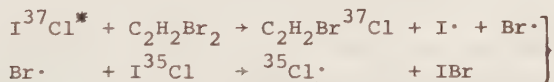
Fig. 14: Anreicherungsfaktor des ^{37}Cl in $\text{C}_2\text{H}_2\text{ICl}$ in Abhängigkeit vom reziproken Acetylendruck.

Die Abhängigkeit vom Jodchlorid-Druck ist sehr viel geringer ($\lesssim$ Faktor 10). Der derzeitige experimentelle Aufbau begrenzt den Druckbereich nach unten (≈ 0.1 Torr), weil der Untergrund im Massenspektrometer dann die Genauigkeit des Anreicherungsfaktors verringert.

6. Diskussion der Meßergebnisse

Beim Vergleich der Meßergebnisse, die mit den drei Scavengern CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ und C_2H_2 erhalten wurden, sieht man den entscheidenden Einfluß des Radikal-Scrambling bei Austauschreaktionen ($\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$), wogegen dieses bei der Photoaddition fehlt.

Die bei den Austauschreaktionen entstehenden sehr reaktionsfreudigen Radikale reagieren sofort mit Jodchlorid im elektronischen Grundzustand auch des ungewünschten Isotops und verringern so die Anreicherung. Beispiele für solche Radikal-Scrambling-Reaktionen sind:



Auf Grund der Möglichkeit, durch Ändern des Wandmaterials von Pyrex zu Quarz (und damit Änderung der Aktivierungsenergie für Austauschreaktionen [20]) die Folgereaktion der Photoaddition nach Belieben einzuleiten, läßt sich der Einfluß des Radikal-Scrambling bei der Austauschreaktion genau verfolgen (Fig. 13).

Die dabei erhaltene maximale Anreicherung des ^{37}Cl in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ von $\beta = 2.3$ paßt gut zur maximal erzielten Anreicherung bei der Reaktion von $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ zu $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, wo $\beta = 2.4$ gefunden wurde (vergl. Fig. 11b).

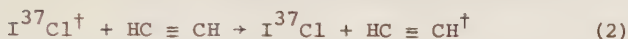
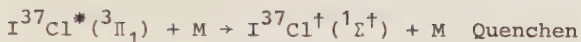
Interessant ist, daß auch bei der Photoaddition noch ein schwacher Scrambling-Mechanismus wirksam ist, wie die Abhängigkeit des Anreicherungsfaktors von ^{37}Cl in $\text{C}_2\text{H}_2\text{ICl}$ vom Acetylendruck zeigt (Fig. 14). Diese Abhängigkeit ist auf Energietransfer von Jodchlorid auf Acetylen zurückzuführen. Mögliche Transfer-Mechanismen sind:

a) Transfer elektronischer Energie von ICl^* in Vibrationsenergie beim Acetylen ($\text{E} \rightarrow \text{V}$)



Diese Art des Energietransfers von elektronischer Energie in Vibrationsenergie ist bisher nur an wenigen Beispielen untersucht worden [21] und wird teilweise schon zum Pumpen von Moleküllasern im infraroten Spektralbereich verwendet [22].

b) Da Jodchlorid durch Stöße sehr effektiv gequenchet wird [23], ist auch möglich, daß durch Quenchen entstandenes hoch vibrationsangeregtes Jodchlorid im elektronischen Grundzustand Energie auf Acetylen überträgt, das dann hoch vibrationsangeregt ist ($\text{V} \rightarrow \text{V}$) gemäß



Das bei den Reaktionen (1) und (2) entstehende vibrationsangeregte Acetylen bewirkt dann durch isotopenspezifische Reaktion mit Jodchlorid im Grundzustand das Scrambling:



Für eine genaue Analyse dieser Energietransfer-Prozesse sind weitergehende Untersuchungen nötig, in denen einzelne Vibrations-Rotations-Zustände des I^{37}Cl angeregt werden und der Anreicherungsfaktor für verschiedene definierte Zustände studiert wird.

Beim jetzigen Laser ist durch die I^{35}Cl -Intracavity-Zelle die Isotopenselektivität zwar automatisch gegeben, aber durch die große Zahl angeregter Vibrations-Rotations-Zustände sind die Anfangsbedingungen nicht eindeutig und eine quantitative Analyse der Energietransferprozesse ist schwierig.

7. Theorie der selektiven Intracavity-Absorption und Vergleich mit Experimenten

Bei den bisherigen Arbeiten über Intracavity-Absorption wurde hauptsächlich die Zunahme der Empfindlichkeit ("enhancement factor") gegenüber normaler Absorption außerhalb des Resonators sowohl experimentell [24,25,26,27,28,29,30] als auch theoretisch [25,27,31,32] untersucht. Die Abhängigkeit von der Pumpintensität und die Frage, inwieweit die Intracavity-Absorption nach dem Beer'schen Gesetz erfolgt, wurden nicht geklärt, da teilweise widersprüchliche experimentelle und auch theoretische Arbeiten vorliegen. Diese Widersprüche werden bei der Diskussion der im folgenden dargestellten Theorie teilweise gelöst.

1. Modell

Das verwendete Ratengleichungs-Modell ist das von Brunner und Paul [31]. Es ist grundsätzlich ähnlich den anderen Modellen von Keller et al. [25], Hänsch et al. [27] und Tohma [32]. Aber durch die Wahl nur eines freien Parameters, der Moden-Konkurrenz ("mode competition"), lassen sich die prinzipiell wichtigen Effekte besser zeigen. Da Brunner und Paul, wie alle anderen, ihr Hauptaugenmerk auf die Empfindlichkeitssteigerung ("enhancement factor") durch Intracavity-Absorption und nicht auf die Absorption selbst legten, wird die Theorie etwas geändert, so daß

die für die isotopenselektive Anregung wichtigen Effekte besser erkennbar werden.

Der Laser schwinde auf M longitudinalen Moden gleichzeitig (ein theoretisch möglicher automatischer single-mode-Betrieb des Lasers wird durch Einflüsse wie z.B. "spatial hole burning" verhindert). Die Verluste für den j-ten Mode seien κ_j , die Photonenzahl pro Mode sei n_j . Die Pumprate ist $(R_0 + \sum R_j)$, wobei R_0 das allen Moden gemeinsame Reservoir pumpt und dadurch N_0 Verstärker-Moleküle erzeugt. R_j und N_j sind Pumprate und Zahl der Verstärker-Moleküle ("gain molecules") für die einzelnen Moden. Die Modenkopplung geschieht über das gemeinsame Reservoir. Die Ratengleichungen lauten dann:

$$\frac{dn_j}{dt} = -\kappa_j n_j + B n_j (N_0 + N_j) \quad (1)$$

$$\frac{dN_j}{dt} = R_j - B n_j N_j - \gamma N_j \quad (2)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = R_0 - B N_0 \sum_K n_K - \gamma N_0 \quad (3)$$

B ist der Einstein-Koeffizient für stimulierte Emission und γ die reziproke spontane Lebensdauer. Die Besetzung des unteren Laserniveaus wird vernachlässigt.

Für den Gleichgewichtsfall ($\frac{d}{dt} = 0$) folgt aus den Gleichungen (1) - (3) für $n_j > 0$

$$\kappa_j = B \left(\frac{R_o}{B \sum_K n_K + \gamma} + \frac{R_j}{B n_j + \gamma} \right) \quad (4)$$

Seien nun $R_j = R_s$, d.h. die Pumpraten gleich für alle Moden, seien weiter die Einweg-Verstärkungen α und -Verluste η eingeführt, also

$$\alpha_o = \frac{R_o B}{\gamma} \frac{L}{c}, \quad \alpha_s = \frac{R_s B}{\gamma} \frac{L}{c}, \quad \eta_j = \kappa_j \frac{L}{c},$$

wobei L die Resonatorlänge und c die Lichtgeschwindigkeit darstellen, weiter die Photonenzahl unnormiert, also

$$Q_j = B/\gamma \cdot n_j \quad \text{und}$$

$$v = R_s/R_o = \alpha_s/\alpha_o \quad \text{der Parameter für}$$

die Modenkonzurrenz. Dann vereinfachen sich die Gleichungen (4) zu

$$\frac{\eta_j}{\alpha_o} = \frac{1}{1 + \sum_K Q_K} + \frac{v}{1 + Q_j}, \quad j = 1, \dots, M \quad (5)$$

Nimmt man nun an, daß bis auf einen Mode alle Moden die gleichen Verluste η haben, nur der i -te Mode hat den Verlust $\eta + \epsilon$, so vereinfachen sich die M Gleichungen (5) weiter zu den beiden Gleichungen

$$\frac{\eta}{\alpha_o} = \frac{1}{1 + \sum_K Q_K} + \frac{v}{1 + Q}$$

$$\frac{\eta + \epsilon}{\alpha_o} = \frac{1}{1 + \sum_K Q_K} + \frac{v}{1 + Q_i}.$$

Durch Subtraktion der beiden Gleichungen erhält man die Photonendichte Q_i des i-ten Modes zu

$$Q_i = \frac{1}{\frac{1}{1+Q} + \frac{\epsilon/\eta}{v\alpha_o/\eta}} - 1, \text{ also } Q_i = Q \text{ für } \epsilon = 0. \quad (6)$$

Q läßt sich berechnen, wenn man in Gleichung (5)

$\eta_j = \eta$ und somit $Q_j = Q$ setzt für alle Moden. Dann läßt sich Q explizit angeben zu:

$$Q = \frac{1}{2} \left[v \frac{\alpha_o}{\eta} - 1 + \frac{1}{M} \left(\frac{\alpha_o}{\eta} - 1 \right) \right] + \sqrt{\frac{1}{4} \left[v \frac{\alpha_o}{\eta} - 1 + \frac{1}{M} \left(\frac{\alpha_o}{\eta} - 1 \right) \right]^2 + \frac{1}{M} \left((1+v) \frac{\alpha_o}{\eta} - 1 \right)} \quad (7)$$

Aus Gleichung (6) folgt, daß Q_i für ein bestimmtes ϵ_o zu Null wird, und zwar wenn die Bedingung

$$\frac{1}{1+Q} + \frac{\epsilon_o/\eta}{v\alpha_o/\eta} = 1 \text{ erfüllt ist, oder}$$

$$\frac{\epsilon_o}{\eta} = v \frac{\alpha_o}{\eta} \frac{Q}{1+Q} \quad (8)$$

Für alle $\epsilon > \epsilon_o$ schwingt der i-te Mode gar nicht mehr an. Dies ist ideal für die Verwendung des Lasers zur isotopenselektiven Anregung.

Da der von Brunner und Paul für die Moden-Konkurrenz

("mode competition") eingeführte Parameter v keine unmittelbar anschauliche Bedeutung hat, wird hier ein anderer Parameter x eingeführt, der eindeutig von v abhängt.

x sei der Anteil in Prozent der gesamten Pumprate R , der in das allen Moden gemeinsame Reservoir geht.

$$R = R_O + \sum R_j = R_O + M \cdot R_S = R_O (1 + M \cdot v)$$

$$\frac{x}{100} = \frac{R_O}{R_O + M \cdot R_S} \Rightarrow x = \frac{100}{1 + M \cdot v} \quad \text{oder}$$

$$v = \frac{1}{M} \left(\frac{100}{x} - 1 \right) \quad (9)$$

Der Zusammenhang zwischen v und x ist also eindeutig. Für $x = 100$ wird $v = 0$ und für $x = 0$ folgt $v \rightarrow \infty$.

Die Pumpleistung ist proportional zu R , also

$$P \sim R_O (1 + Mv), \quad R_O \sim \alpha_O$$

$$\Rightarrow P \sim \alpha_O (1 + Mv)$$

Normiert man α_O auf die Resonatorverluste η , so läßt sich P dimensionslos definieren zu

$$P := \frac{\alpha_O}{\eta} (1 + M \cdot v), \quad (10)$$

und gibt dann die auf die Einwegverluste η normierte Pumpleistung an.

Ein Maß für die Isotopenselektivität des Lasers mit Intracavity-Zelle ist die Abschwächung des ungewünschten Modes gegenüber den anderen Moden, also die Größe Q_1/Q . Sie hängt ab

- a) von der Zunahme ϵ der Verluste des ungewünschten Modes gegenüber η , dem Verlust aller Moden auf Grund der Resonatorverluste,
- b) von der Pumpintensität
- c) vom Grad x der Modenkonkurrenz im aktiven Medium.

Diese Abhängigkeiten sind im folgenden genauer dargestellt.

Figur 15 zeigt die Abschwächung des Modes mit dem Verlust $(\epsilon + \eta)$ gegenüber den anderen Moden mit Verlust η , also die Größe Q_1/Q in Abhängigkeit von der Pumpleistung für $\epsilon/\eta = 1$ mit der Modenkonkurrenz x als Parameter ($x = 0.01$; $x = 1$; $x = 10$; $x = 25$; $x = 50$). Q_1/Q zeigt typisches Schwellenverhalten, wobei die Schwelle mit zunehmender Modenkonkurrenz zunimmt. Die zugehörige Ausgangsleistung der ungestörten Moden zeigt Fig. 16. Wichtig für die Verwendung der Intracavity-Absorption zur isotopenselektiven Präparierung eines Lasers ist die Existenz

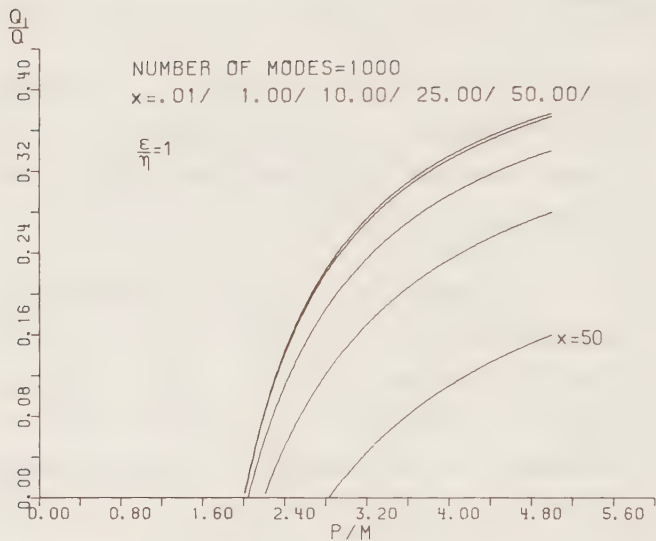


Fig. 15: Verhältnis Q_1/Q der Intensitäten von gestörtem Mode (Verlust $\epsilon + \eta$) zu den anderen Moden (Verlust η), in Abhängigkeit von der Pumpleistung pro Modenzahl P/M für $\epsilon/\eta = 1$. Parameter ist die Modenkonkurrenz $x = 0.01; 1; 10; 25; 50$. Zahl der Moden $M = 1000$.

eines ϵ_0 , d. h. einer Minimaextinktion, oberhalb der der gewünschte Mode nicht mehr anschwingt. Die Abhängigkeit des Q_1/Q von ϵ/η zeigt Fig. 17a für $P/M = 2$ und Fig. 17b für $P/M = 4$, letzteres also schon weit über der Schwelle (vergl. Fig. 16). Q_1/Q fällt zunächst exponentiell ab, sinkt dann aber auf exakt Null ab. Dies steht im Gegensatz zum Beer'schen Gesetz. Wiederum ist die Modenkonkurrenz

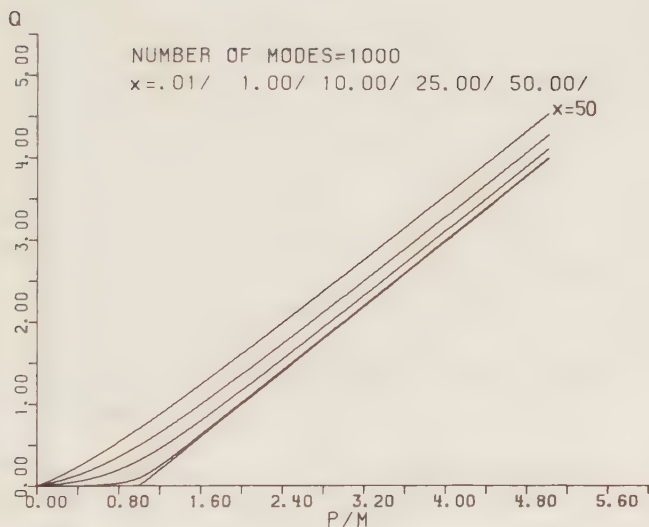


Fig. 16: Intensität Q der ungestörten Moden in Abhängigkeit von der normierten Pumpleistung P/M . Zahl der Moden $M = 1000$. Parameter ist die Modenkonzurrenz $x = 0.01; 1; 10; 25; 50$.

x als Parameter aufgetragen; man sieht, daß für große x die Größe Q_1/Q schneller abfällt. ϵ_0 hängt also von der Modenkonzurrenz ab, aber die Existenz eines ϵ_0 resultiert allein aus dem Schwellenverhalten des Lasers.

In Fig. 18 ist ϵ_0/η (Gleichung (8)) gegen P/M aufgetragen. ϵ_0/η nimmt mit der Pumpleistung stetig zu, wobei der Anstieg bei großer Modenkonzurrenz x geringer ist (die Modenzahl M sollte schwach von der Pump-

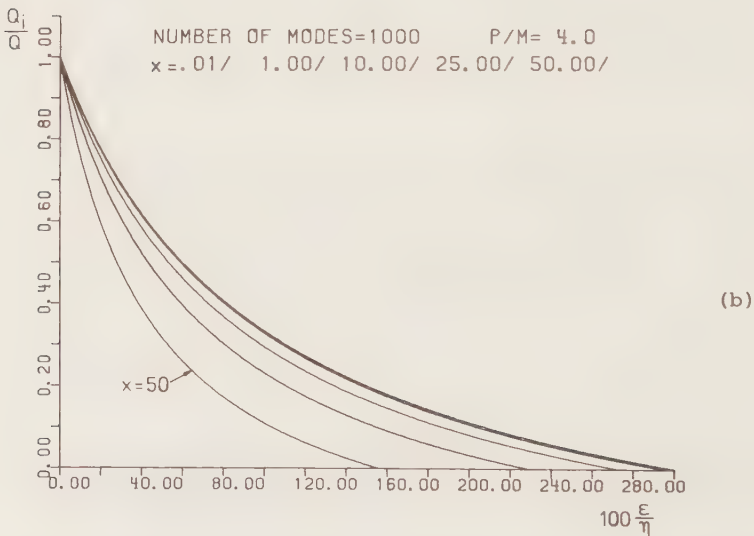
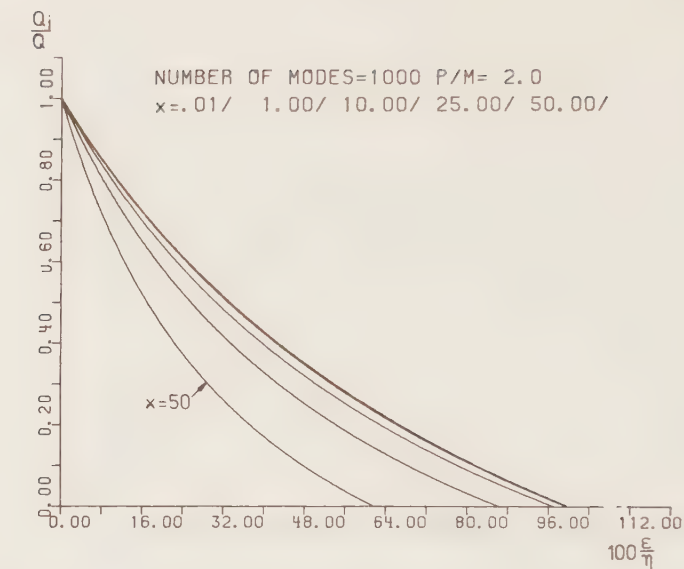


Fig. 17: Abweichung vom Beer'schen Gesetz: Verhältnis Q_i/Q der Intensitäten von gestörtem Mode (Verlust $\epsilon + \eta$) zu den anderen Moden (Verlust η) in Abhängigkeit von der relativen Extinktion ϵ/η des Absorbers. Modenzahl $M = 1000$. Modenkonkurrenz $x = 0.01; 1; 10; 25; 50$.
 a) normierte Pumpleistung $P/M = 2$
 b) normierte Pumpleistung $P/M = 4$

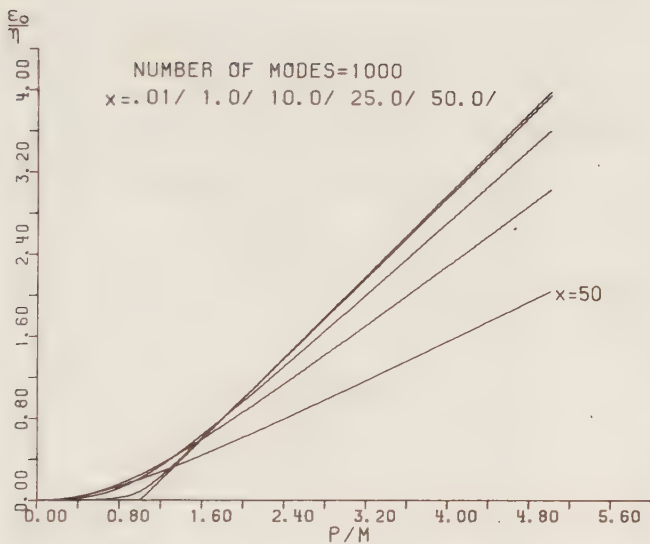


Fig. 18: Relative Minimaextinktion des Absorbers ϵ_0/η (oberhalb der der i-te Mode gar nicht mehr anschwingt) in Abhängigkeit von der normierten Pumpleistung P/M . Modenzahl $M = 1000$. Modenkonzurrenz $x = 0.01; 1; 10; 25; 50$.

intensität abhängen. Da diese Abhängigkeit jedoch unbekannt ist, wird sie vernachlässigt).

Entscheidend ist, daß die modenunabhängigen Verluste η klein sind, so daß der relative Einfluß ϵ/η eines zusätzlichen Verlustes ϵ stark ins Gewicht fallen kann.

2) Vergleich mit Experimenten

Bei der Diskussion von Experimenten mit nicht identischen Aufbauten muß man berücksichtigen, daß η bei diesen Experimenten sehr unterschiedlich sein kann und so der Einfluß eines zusätzlichen Verlustes ϵ sich verschieden stark auswirkt.

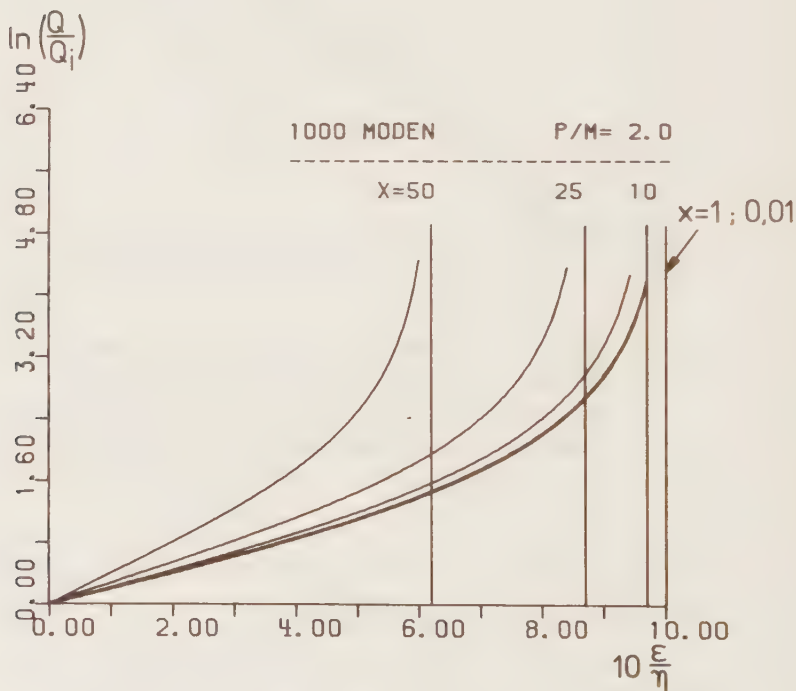


Fig. 19: Effektive Extinktion $\ln(Q/Q_i)$ auf Grund der Intracavity-Absorption in Abhängigkeit von der relativen Extinktion ϵ/η des Absorbers. Modenzahl $M = 1000$; Modenkonzurrenz $x = 0.01; 1; 10; 25; 50$.

a) normierte Pumpleistung $P/M = 2.0$

b) normierte Pumpleistung $P/M = 4.0$

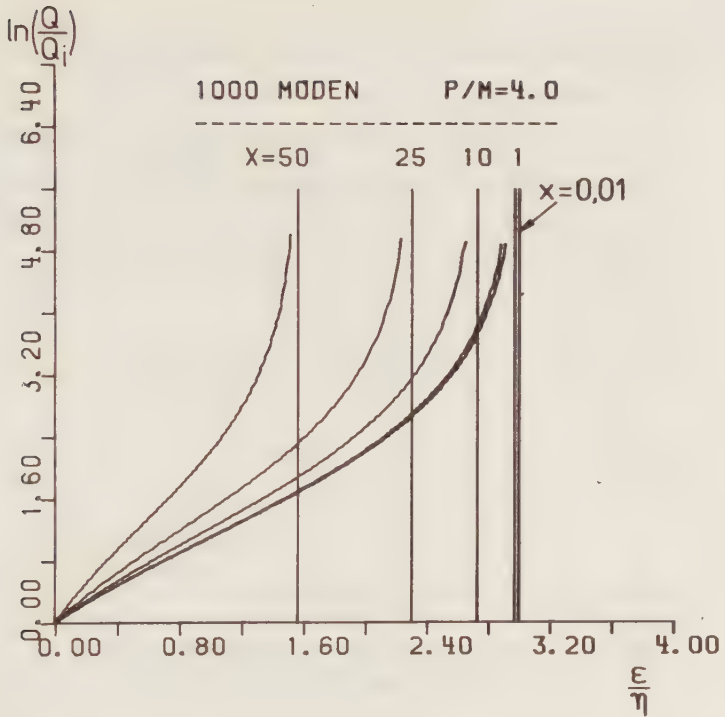


Fig. 19b

Trägt man $\ln(Q/Q_i)$, also die effektive Extinktion auf Grund der Intracavity-Zelle, auf gegen die normierte normale Extinktion ϵ/η , so bewirkt die Existenz eines ϵ_0 ein asymptotisches Ansteigen von $\ln(Q/Q_i)$ gegen Unendlich für $\epsilon \rightarrow \epsilon_0$. Dies ist in Fig. 19a für $P/M = 2$ und in Fig. 19b für $P/M = 4$ dargestellt (vergl. Fig. 17a und Fig. 17b). Für $\epsilon \leq \epsilon_0/2$ ist der Zusammenhang praktisch linear.

Die Abhängigkeit der Intracavity-Extinktion $\ln(Q/Q_i)$ von der Pumpleistung zeigt Fig. 20 für $\epsilon/\eta = 1$ und $x = 10$

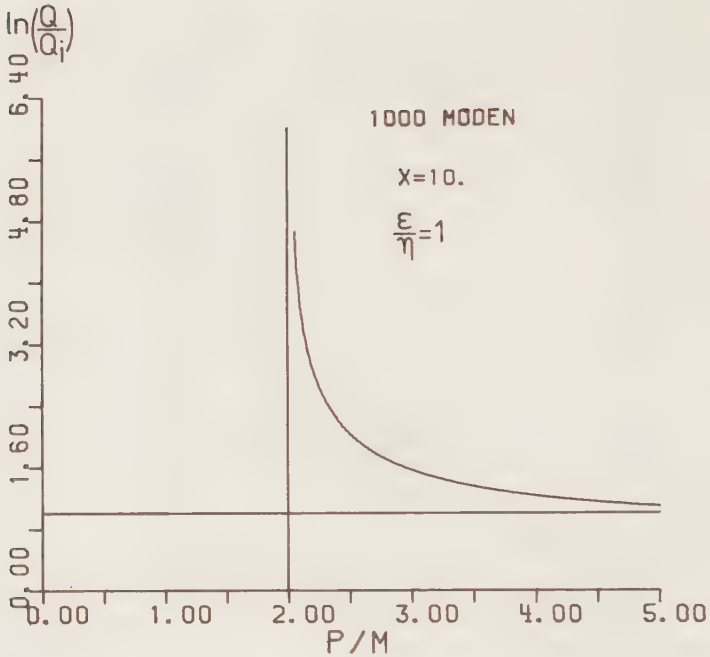


Fig. 20: Effektive Extinktion $\ln(Q/Q_i)$ auf Grund der Intracavity-Absorption in Abhängigkeit von der normierten Pumpleistung P/M . Relative Extinktion des Absorbers $\epsilon/\eta = 1$. Modenzahl $M = 1000$. Modenkonkurrenz $x = 10$.

bei einer Modenzahl von $M = 1000$. Da der i -te Mode erst ab einer gewissen Pumpleistung P_i anschwingt (vergl. Fig. 15), ist die "Extinktion" für $P < P_i$ unendlich. Die Extinktion fällt also von der Asymptote $P/M = P_i/M$ zu größeren Pumpleistungen hin ab. Die Abhängigkeit von der Pumpleistung ist also groß für $P \gtrsim P_i$ und klein für $P \gg P_i$.

Das einzige Experiment, das den Ergebnissen der obigen Theorie widerspricht, ist das von Schröder, Neusser und Schlag [29], die die zeitliche Entwicklung der Intracavity-Absorption in einem blitzlampen-gepumpten Farbstofflaser untersuchten. Fig. 21 zeigt deren Ergebnis (Fig. 4 in [29]). Zum besseren Vergleich

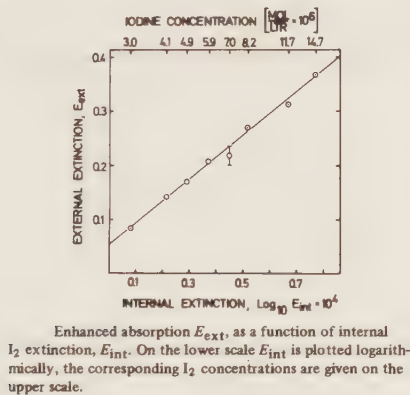


Fig. 21: Meßergebnis H. Schröder et al. [29], Original

mit der Theorie ist die Abszisse linear aufgetragen in Fig. 22. Da die Kurve nicht durch den Ursprung geht, wie sie unbedingt müßte, erscheint das Ergebnis dieser Messung zweifelhaft.

Einen praktisch linearen Verlauf für kleine Konzentrationen erweisen die Messungen von Maeda, Ishitsuka und Miyazoe [28], wie Fig. 23a und Fig. 23b zeigen (die Abhängigkeit von der Pumpleistung bestätigt Fig. 23a) und durch von Weyssenhoff und Rehling [30]

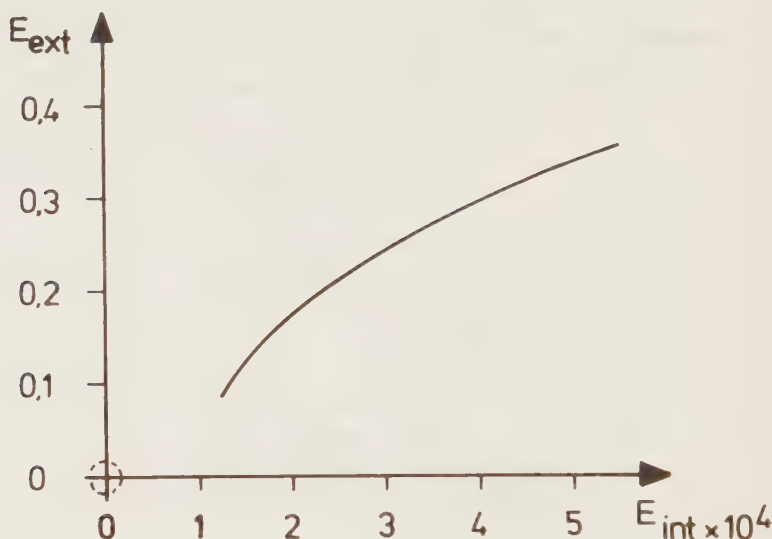
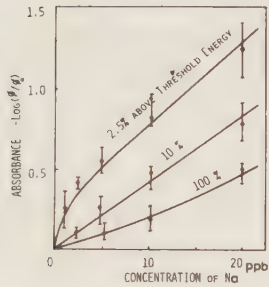


Fig. 22: Meßergebnis von H. Schröder et al. [29], linear aufgetragen:

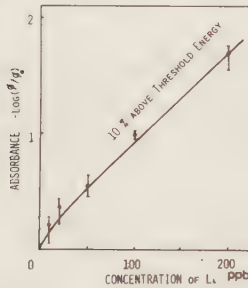
Effektive Extinktion E_{ext} in Abhängigkeit von der Extinktion E_{int} des Absorbers (Jod). Der umkreiste Nullpunkt ist kein Meßergebnis.

in Fig. 24. Die theoretische Kurve in Fig. 24 widerspricht der Fig. 19, obwohl die im Text von [30] angeführte Begründung für die konkave Krümmung der Kurve zur Abszisse eigentlich eine konvexe Krümmung wie in Fig. 19 bewirken müßte.



(a)

Analytical curves of Na at 5890 Å. The input energy was varied.



(b)

Analytical curve of Li at 6708 Å.

Fig. 23: Meßergebnisse von Maeda et al. [28]:

Effektive Extinktion auf Grund der Intracavity-Zelle in Abhängigkeit von der Absorberkonzentration

- a) für Natrium bei verschiedenen Pumpleistungen.
- b) für Lithium.

Gute Übereinstimmung mit der oben beschriebenen Theorie zeigen die Messungen von Keller, Simmons und Jennings [26]. Deren Ergebnis zeigt Fig. 25. Hier ist die Wirkung einer Intracavity-Zelle ("optical path inside") ver-

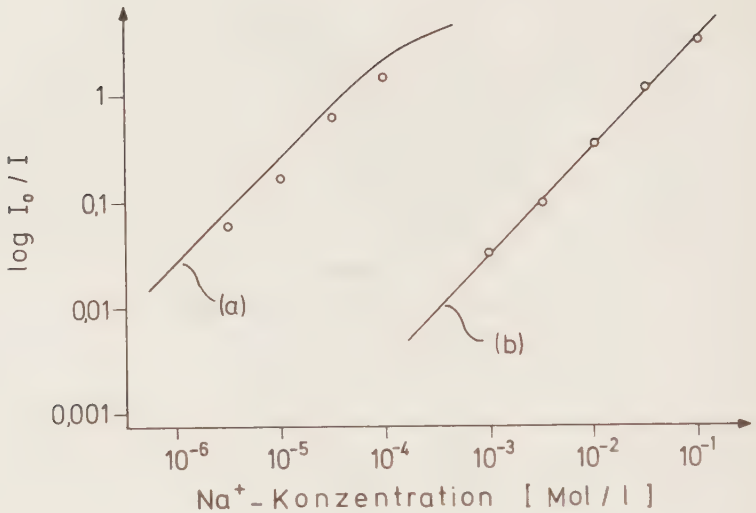


Fig. 24: Meßergebnis von Weyssenhoff et al. [30]:
Effektive Extinktion $\log(I_0/I)$ in Abhängigkeit
von der Absorberkonzentration für "normale"
Absorption außerhalb des Resonators (b) und
für die Intracavity-Absorption (a). Kurve zu
den Meßpunkten bei (a) ist theoretische Kurve.

glichen mit einer die gleiche Absorption erzeugenden Zelle außerhalb des Laserresonators ("optical path outside"). Dies entspricht der Auftragung in Fig. 19. Wie in Fig. 19 ist der Zusammenhang zunächst linear und steigt dann für große ϵ stärker an.

Da das Ziel aller aufgeführten Experimente eine Erhöhung der Empfindlichkeit für Absorptionsmessungen

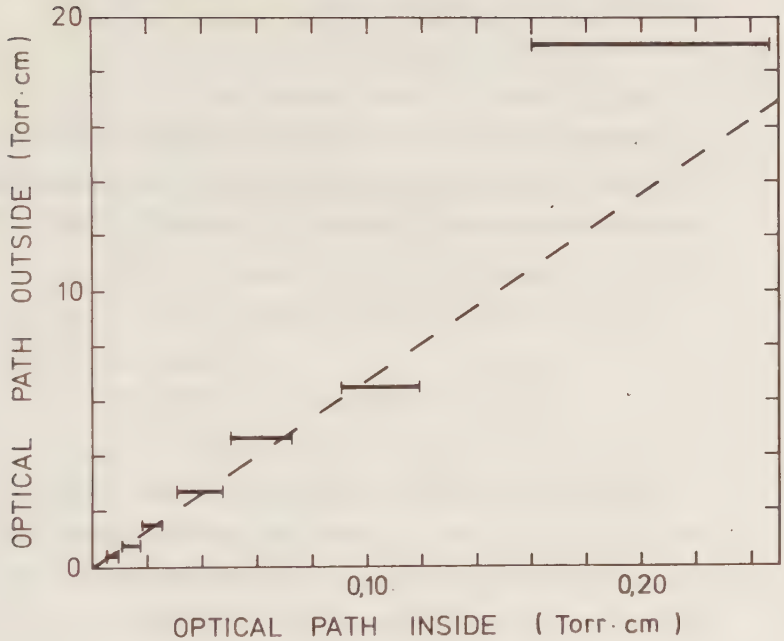


Fig. 25: Meßergebnis von Keller et al. [26]:

Wirkung einer Absorptionszelle außerhalb des Resonators ("optical path outside") verglichen mit einer Intracavity-Zelle ("optical path inside") für Jod.

war ("enhancement factor"), wurde leider der Verlauf zu größeren ϵ -Werten hin nicht genau untersucht, obwohl zwar nicht die Empfindlichkeit, aber der "enhancement factor" für große ϵ sogar zunimmt.

Eine genauere experimentelle Untersuchung der Abhängig-

keit dieses ϵ_0 von der Pumpleistung und den Resonatorverlusten η kann Aufschluß geben über den Grad der Modenkonkurrenz x .

Interessant ist, daß die Intracavity-Zelle gar nicht unbedingt angereichert sein muß, um den Laser vollständig isotopenselektiv zu präparieren. Dieses gilt schon, wenn

$$0 < \frac{\epsilon_2}{\eta} < \frac{\epsilon_0}{\eta} \leq \frac{\epsilon_1}{\eta} \quad \text{mit}$$

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{h_1}{h_2} = \text{Verhältnis der Häufigkeiten.}$$

Sei z.B. $h_1/h_2 = 3$ und die Länge der Zelle so gewählt, daß $\epsilon_1 = \epsilon_0$, so ist der Laser vollständig selektiv für das Isotop Nr. 2, wobei die Ausgangsleistung der gewünschten Moden maximal um etwa 60% abfällt.

8. Zusammenfassung

Durch die isotopenselektive Photoaddition von Jodchlorid an Acetylen konnte Radikal-Scrambling ausgeschaltet werden. Dieses neue Verfahren ermöglicht dadurch einstufige Anreicherungsfaktoren für ^{37}Cl in cis-1,2-Jod-Chlor-Äthylen $\text{C}_2\text{H}_2\text{ICl}$ von $\beta = 48$, was einer Anreicherung des ^{37}Cl von 94% entspricht. Dies ist vergleichbar mit den Anreicherungen kommerziell erhältlicher Präparate.

Das Fehlen von Radikal-Scrambling ermöglicht die Beobachtung anderer, erheblich schwächerer, Scrambling-Mechanismen wie Energietransfer. Diese lassen sich durch geeignete Wahl der experimentellen Parameter auf ein unbedeutendes Maß herabdrücken, so daß durch isotopenselektive Photoaddition einstufige Anreicherungsfaktoren größer 100 für viele Elemente möglich erscheinen.

Anhang

Herstellung des $I^{35}Cl$ aus $Na^{35}Cl$

Das zu 99.3 % in ^{35}Cl angereicherte NaCl stammt von Oak Ridge.

Zunächst wurde aus dem NaCl wasserfreies Chlor erzeugt. Da sich bei der Reaktion mit H_2SO_4 und $KMnO_4$ Probleme ergaben, wurde eine Miniatur-Elektrolysezelle angefertigt. Ihren Aufbau zeigt Fig. 26.

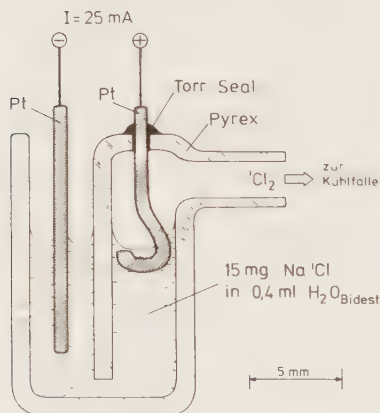


Fig. 26 Aufbau der Miniatur-Elektrolysezelle zur Herstellung des $^{35}Cl_2$

15 mg NaCl werden in 0.4 ml bidestilliertem Wasser gelöst und dann zwischen Platinelektroden bei einem

Strom von $i = 25 \text{ mA}$ elektrolysiert. Das entstehende Chlor wird in einem mit flüssigem N_2 gekühlten Finger aufgefangen, anschließend in eine Glasampulle destilliert, die dann abgezogen wird. Eine weitere Glasampulle enthält Jod. Beide Ampullen werden an einen Glasrechen angeschmolzen, an dem sich auch die Intracavity-Zelle mit Brewster-Winkeln befindet. Durch Aufbrechen der beiden Ampullen können sich Jod und Chlor zu Jodchlorid verbinden.

Um die Intracavity-Zelle jodfrei zu erhalten, würde etwas mehr Chlor als Jod zugegeben, so daß überschüssige Chlor mit ICl dann ICl_3 bildet, welches als Festkörper sich in den Spektren nicht auswirkt.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Kuhn, H. Martin
Naturwiss. 20 (1932) 772
z. Phys. Chem. B 21 (1933) 93
- [2] P. P. Sorokin, J.R. Lankard
IBM J. Res. Develop. 10 (1966) 162
F.P. Schäfer, W. Schmidt, J. Volze
Appl. Phys. Lett. 9 (1966) 306
- [3] A.F. Bernhard, D.E. Duerre, J.R. Simpson, L.L. Wood
Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 617
Opt. Comm. 16 (1976) 169
Appl. Phys. 9 (1976) 19
- [4] S.A. Tuccio, J.W. Dubrin, O.G. Peterson, B.B. Snavely
Paper QE-14, VIII Intern. QE-Conf. San Francisco
(June, 1974)
- [5] R.V. Ambartzumian, N.V. Chekalin, V.S. Doljnikov,
V.S. Letokhov, V.N. Lohman
Opt. Comm. 18 (1976) 220
- [6] R.R. Karl, K. K. Innes
Chem. Phys. Lett. 36 (1975) 275
- [7] R.V. Ambartzumian, Yu.A. Gorokhov, V.S. Letokhov,
G.N. Makarov
JETP Lett. 21 (1975) 171
J.L. Lyman, R.J. Jensen, J. Rink, C.P. Robinson,
S.D. Rockwood
Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 87

- [8] R.V. Ambartsumyan, Y.A. Govokhov, V.S. Letokhov,
G.N. Makarov
Sov. Phys. JETP 42 (1976) 993
- [9] E.S. Yeung, C.B. Moore
Appl. Phys. Lett. 21 (1972) 109
J.H. Clark, Y. Haas, P.L. Houston, C.B. Moore
Chem. Phys. Lett. 35 (1975) 82
- [10] J.B. Marling
Chem. Phys. Lett. 34 (1975) 84
- [11] J.B. Marling
Opt. Comm. 18 (1976) 36
- [12] R.N. Zare
Scientific American 236 (1977) 86
- [13] M. Stuke, F.P. Schäfer
Chem. Phys. Lett. (1977), accepted
- [14] F.P. Schäfer
Hauptvortrag DPG Frühjahrstagung Köln (1975)
- [15] E. Hulthén, N. Johansson, U. Pilsäter
Arkiv för Fysik 14 (1958) 31
- [16] E. Hulthén, N. Järlsäter, L. Koffman
Arkiv för Fysik 18 (1960) 479
- [17] H.W. Kogelnik, E.P. Ippen, A. Dienes, C.V. Shank
IEEE QE-8 (1972) 373

- [18] D.D.-S. Liu, S. Datta, R.N. Zare
J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 2557
- [19] S. Datta, R.W. Anderson, R.N. Zare
J. Chem. Phys. 63 (1975) 5503
- [20] W. Dams, K.H. Lieser
Z. Phys. Chem. NF 103 (1976) 125
- [21] S.R. Leone, F.J. Wodarczyk
J. of Chem. Phys. 60 (1974) 314
- [22] A.B. Peterson, C. Wittig, S.R. Leone
Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 305
- [23] G.W. Holleman, J.I. Steinfeld
Chem. Phys. Lett. 12 (1971) 431
- [24] N.C. Peterson, M.C. Kurylo, W. Braun, A.M. Bass,
R.A. Keller
J. Opt. Soc. Am. 61 (1971) 746
- [25] R.A. Keller, E.F. Zalewski, N.C. Peterson
J. Opt. Soc. Am. 62 (1972) 319
- [26] R.A. Keller, J.D. Simmons, D.A. Jennings
J. Opt. Soc. Am. 63 (1973) 1552
- [27] T.W. Hänsch, A.L. Schawlow, P.E. Toschek
IEEE QE-8 (1972) 802
- [28] M. Maeda, F. Ishitsuka, Y. Miyazoe
Opt. Comm. 13 (1975) 314

- [29] H. Schröder, H.J. Neusser, E.W. Schlag
Opt. Comm. 14 (1975) 395

- [30] H. v. Weyssenhoff, U. Rehling
Z. Naturf. 29a (1974) 256

- [31] W. Brunner, H. Paul
Opt. Comm. 12 (1974) 252

- [32] K. Tohma
J. Appl. Phys. 47 (1976) 1422

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F.P. Schäfer durchgeführt. Ihm gilt mein herzlicher Dank für zahlreiche klärende Diskussionen und eine großzügige Bereitstellung von Sachmitteln.

Bei der Herstellung der Intracavity-Zelle half D. Ouw. Ihm, den Werkstätten unter den Herren M. Friedlein (Glasbläserei), B. Mewes (Mechanik) und W. Sauermann (Optik) und allen, die zum Gelingen dieser Arbeit durch Rat und Tat beitrugen, sei aufrichtig gedankt.

Lebenslauf

Geburt: 02.12.49 in Nürtingen/Neckar
Eltern: Prof. Dr. Josef Stuke und Ehefrau Anna
geb. Lameyer
Schulzeit: 1956-1960 Volksschule Belecke/Möhne
1960-1968 Gymnasium Königstein/Taunus
20.6.68 Abitur
Studium: 1968-1970 Philipps-Universität Marburg
WS 70/71 Technische Universität München
1971-1974 Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg
Examina: 12.10.70 Diplom-Vorprüfung
19.11.74 Diplom Physik

Seit 1.1.75 Stipendiat am Max-Planck-Institut
für biophysikalische Chemie, Göttingen,
Abteilung Laserphysik.

Publikationen:

- 1) Hyperfine Density Shifts of $^{137}\text{Ba}^+$ Ions in
Noble Gas Buffers
Z. Physik A 273 (1975) 129
- 2) Interferometric Mode Selector for a cw
Dye Ring Laser
Z. Naturforsch. 30a (1975) 921
- 3) Reaction Kinetics of Excimer Lasers
Using NF_3
Appl. Phys. 13 (1977) 1

- 4) Enrichment of Chlorine Isotopes by
Selective Photoaddition of Iodine
Chloride to Acetylene
Chem. Phys. Lett. (1977) accepted, to
be published

Meine akademischen Lehrer in Marburg, München, Heidelberg
und Göttingen waren unter anderen die Herren Professoren
und Dozenten: Ackermann, Bock, Dosch, Götze, Gradmann,
Körner, Nöth, Otten, zu Putlitz, F.P. Schäfer, Stech,
Stuke, Walcher, Weidenmüller.

